

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/090454 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 5/06,
201/02, B29B 9/10, C08J 3/12

PTRY, Gerald [DE/DE]; Hagbrucherstrasse 9a, 41836
Hückelhoven (DE). NIXON, Andrew [GB/DE]; Azaleenweg
28, 40670 Meerbusch (DE). KOHLSTADT,
Hans-Peter [DE/DE]; Virchowstrasse 16a, 42549 Velbert
(DE). SCHEFFLER, Ingolf [/]; Neukirchener Strasse 69,
41470 Neuss (DE). WICHELHAUS, Jürgen [/]; Birken-
höhe 37a, 42113 Wuppertal (DE). KREBS, Michael [/];
Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE). RUDOLF, Michael
[/]; Kastellstrasse 22/1, 73441 Bopfingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04729

(22) Internationales Anmelddatum:
30. April 2002 (30.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 22 437.0 9. Mai 2001 (09.05.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO,
RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PRIMKE, Hart-
mut [DE/DE]; Wöhrwiesen 14, 73441 Bopfingen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HOT-MELT ADHESIVE PROVIDED IN THE FORM OF GRANULATED MATERIAL

(54) Bezeichnung: SCHMELZKLEBSTOFF IN FORM EINES GRANULATES

(57) Abstract: The inventive moisture-curing hot-melt adhesive composition provided in the form of granulated material, pellets or powder can be produced by: a.) melting the reactive hot-melt adhesive composition and heating the melt to temperatures ranging from 110 °C to 180 °C, preferably from 130 °C to 150 °C, while excluding moisture; b.) extruding this melt through nozzles having a diameter ranging from 0.5 mm to 30 mm, preferably from 2 mm to 10 mm, onto a cooled surface also while excluding moisture; c.) cooling the granulated material while excluding moisture whereby causing the composition to solidify; d.) removing the cooled hot-melt adhesive granulated material and, optionally, after-crystallizing the granulated material in a moving, temperature-controlled, liquid-tight receptacle such as, e.g. a fluidized bed, a vibrating trough or rotary drum, until the granular particles are compacted to such an extent that they no longer stick together in the following step; e.) filling liquid-tight packagings while excluding moisture. These reactive hot-melt adhesives can be poured, are free-flowing and can thus be used with all conventional application machines for hot-melt adhesives. As a result, the use of special vat melting devices and delivery pumps is no longer necessary.

A1

(57) Zusammenfassung: Feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoff-Zusammensetzung in Granulat-, Pastillen-, oder Pulverform sind herstellbar durch a.) Aufschmelzen der reaktiven Schmelzklebstoff-Zusammensetzung und Erwärmen der Schmelze auf Temperaturen zwischen 110 °C und 180 °C, vorzugsweise 130 °C bis 150 °C unter Ausschluss von Feuchtigkeit, b.) Extrudieren dieser Schmelze durch Düsen mit einem Durchmesser von 0,5 mm bis 30 mm, vorzugsweise von 2mm bis 10 mm auf eine gekühlte Fläche unter Feuchtigkeitsausschluss, c.) Abkühlen des Granulates unter Feuchtigkeitsausschluss, wobei die Zusammensetzung erstarrt, d.) Abnehmen des gekühlten Schmelzklebstoff-Granulates und ggf Nachkristallisieren in einem bewegten, temperierten, feuchtigkeitsdichten Behältnis, wie z.B. Wirbelschichtbett, Vibrationsrinne oder Dreh trommel, bis die Granulatteilchen soweit verfestigt sind, dass sie im nachfolgen Schritt nicht mehr verkleben, e.) Abfüllen des Granulates unter Feuchtigkeitsausschluss in feuchtigkeitsdichte Verpackungen. Diese reaktiven Schmelzklebstoffe sind schütt- und rieselfähig und daher mit allen herkömmlichen Applikationsmaschinen für Schmelzklebstoffe zu verwenden. Spezielle Fass-Aufschmelzeinrichtungen und Förderpumpen sind dabei nicht notwendig.

WO 02/090454



Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

"Schmelzklebstoff in Form eines Granulates"

Die Erfindung betrifft eine Schmelzklebstoff - Zusammensetzung in Form eines Granulates oder Pulvers, bei der mindestens ein Teil der polymeren Bestandteile feuchtigkeitsreaktive Gruppen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger Schmelzklebstoffe sowie ein Verfahren zum Verbinden von flächigen Gebilden oder Formteilen unter Verwendung eines reaktiven Granulates oder Pulvers. Derartige feuchtigkeitsnachvernetzende, reaktive Schmelzklebstoffe können als feuchtigkeitsreaktive Gruppen Isocyanat-Endgruppen enthalten oder sie können Silangruppen enthalten.

Reaktive, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe sind feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymere Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. In gleicher Weise können feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Schmelzklebstoffe Silangruppen als reaktive Gruppen enthalten, diese können im Prinzip auf der Basis von Polyurethan-Polymeren hergestellt worden sein; sie können jedoch auch durch polymeranaloge Reaktionen aus Polyamiden und anderen Polymeren mit Hilfe von organofunktionellen Silanen hergestellt worden sein. Durch das Abkühlen dieser Schmelze nach dem Auftrag und Fügen der zu verbindenden Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren. Daran schließt sich eine chemische Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen oder Silangruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff an. Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten oder Silan-terminierten Polyurethanprepolymeren sind z.B. bei H.F. Huber und H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolymers", Adhesives Age, November 1987, Seite 32 bis 35 beschrieben.

Reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe zeichnen sich durch ein sehr hohes Leistungsprofil aus. Daher konnten in den letzten Jahren zunehmend neue Anwendungen für diese Kleb-/Dichtstoffe erschlossen werden. Zusammensetzungen für derartige Klebstoffe und/oder Dichtstoffe sind bereits aus sehr vielen Patentanmeldungen und sonstigen Veröffentlichungen bekannt.

Neben vielen Vorteilen weisen diese Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen auch einige systembedingte Nachteile auf. Systembedingt sind die feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffe sehr empfindlich gegen den Zutritt von Feuchtigkeit aus der umgebenden Atmosphäre. Sie werden daher üblicherweise in feuchtigkeitsdichten Gebinden verpackt, wobei sie üblicherweise als kompakter Block in diesen Gebinden aufbewahrt werden. Dies bedeutet, daß zumindest bei großvolumiger Anwendung aus Fässern für die Applikation Faßschmelz-Anlagen notwendig sind, so daß der Schmelzklebstoff unter Feuchtigkeitsausschluß aufgeschmolzen und in die Applikationsanlage gefördert werden muss. Für nicht reaktive Schmelzklebstoffe ist es seit langem bekannt und Stand der Technik, diese nicht nur in Form von kompakten aufzuschmelzenden Blöcken anzubieten, sondern auch in Form eines rieselfähigen Stückgutes, d.h. in Form von Granulat, Pastillen, Pulver und ähnlichen teilchenförmigen Zuständen. Die Vorteile derartiger Anbietungsformen sind leichte Verpackung und Lagerung in Beuteln, Säcken oder "BigBags", weiterhin können derartige teilchenförmige Schmelzklebstoffe leicht gefördert werden, sei es durch Ansaugen, pneumatische Förderung oder durch Aufgabe in Silos, aus denen die teilchenförmigen Klebstoffpartikel direkt im freien Fall in die Aufschmelzeinheit fallen können. Es ist daher wünschenswert, auch die feuchtigkeitsreaktiven Schmelzklebstoffe in schütt - bzw. rieselfähiger Form anbieten zu können.

Die Schrift DD 280540 A1 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von Klebeverbindungen mittels Schmelzklebstoffen. Dazu wird vorgeschlagen, daß eine erste Schmelzklebstoffzubereitung aus einem EVA - Copolymeren, einem hydroxyl- und / oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren bzw. Hochpolymeren und eine zweite Zubereitung aus einem EVA - Copolymeren, klebrigmachenden Harzen und einem mehrfunktionellen Isocyanat in Granulatform vorgemischt

werden und dann einem Aufschmelzextruder zugeführt werden, derart, daß die Verweilzeit im Extruder bei einer Temperatur von 330 K bis 480 K im Bereich von 10 s bis 600 s gehalten wird und das Mischungsverhältnis beider Zubereitungen 1:5 bis 5:1 beträgt oder beide Schmelzklebstoffzubereitungen getrennt geschmolzen und kurz vor dem Auftragen intensiv gemischt werden. Einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe in Granulatform werden in dieser Schrift nicht offenbart.

US 4384083 beschreibt Schmelzklebstoffe auf der Basis von granulierten, polyetherbasierten, thermoplastischen Polyurethanen und granulierten Polyaminoamiden. Dabei wird beschrieben, daß die (isocyanatterminierte) Polyurethankomponente und die Polyaminoamidkomponente in Granulatform gemischt werden und dann unter Aufschmelzen zunächst niedriger Scherung und dann hoher Scherung unterworfen werden. Das Extrudat soll dann entweder direkt auf das zu verklebende Substrat appliziert werden oder es kann zu Pellets granuliert werden und später verwendet werden. Das Extrudat kann weiterhin als vorgeformter Film oder als Pulver konfektioniert werden oder auch in Lösungsmittel gelöst werden. Schütt- bzw. rieselfähige einkomponentige feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe werden auch in dieser Schrift nicht offenbart.

Die DE 19541923 beschreibt ein reaktives System in Granulatform auf der Basis von Harz-/ Polyurethan-/ EVA- Gemischen enthaltend ein reaktives Acrylat, Epoxidharz oder (blockierte) Isocyanatgruppen sowie Hydroxykomponenten. Dieses System soll thermisch vernetzbar sein.

Die EP 832953 beschreibt eine pulverförmige reaktive Polyurethan - Zusammensetzung auf der Basis eines blockierten Polyurethan-Prepolymers sowie nichtfunktionellen Urethan-Verbindungen auf der Basis von Monoisocyanaten und Mono- oder Polyalkoholen oder Aminen oder alternativ Polyisocyanaten und monofunktionellen Alkoholen oder Aminen. Als Verwendung für dieses Hotmelt - Harz werden Textilverklebungen sowie Schalengießverfahren ("slush molding") angegeben.

Die WO 93/25599 beschreibt ein Verfahren und Stoffmischungen zur Herstellung reaktiver Schmelzmassen, die vor allem als Schmelzkleber Verwendung finden können, aus schmelzbaren hydroxy- oder aminofunktionellen Polymeren oder Polymermischungen, die bei Temperaturen über 40 °C in den flüssigen Zustand übergehen, und pulverförmigen, festen, Oberflächen-desaktivierten Polyisocyanaten. Diese Schrift offenbart auf Seite 16, daß trägerfreie, reaktive Schmelzmassen aus den vorgenannten Zusammensetzungen in Form von Filmen, Raupen, Netzen, als Granulat oder als ungeformter Körper erhalten werden, indem der flüssige, nicht vernetzte Kleber auf einen Träger appliziert wird, der eine nicht haftende oder adhesive Oberfläche trägt und oberflächlich mit einem Trennmittel versehen ist. Nach dem Abkühlen des Klebers kann dieser von der Trägeroberfläche gelöst werden und entweder zwischengelagert werden oder auf die zu klebende Substratoberfläche appliziert werden. Gemäß dieser Schrift werden reaktive Heißschmelzpulver erhalten, indem die flüssige Mischung auf ein bewegliches, adhesiv beschichtetes Förderband extrudiert und dort unter den Schmelzpunkt gekühlt wird. Nach dem Erstarren kann der Heißschmelzkleber vom Trägerband gelöst werden und nach bekannten Methoden, z.B. durch Kaltmahlung, zu Granulat oder Pulver zerkleinert und ggf. in die gewünschten Fraktionen gesiebt werden. Feuchtigkeitshärtende Schmelzklebstoffe in Granulatform werden in dieser Schrift jedoch nicht offenbart.

In dem Aufsatz von V. Neuenhaus, „Kapazitive Füllstandsüberwachung an Granulat-Behältern“, Adhäsion, Kleben & Dichten, Heft 1-2, 2001, S26 – 28 wird ausgeführt, daß feuchtigkeitshärtende einkomponentige Schmelzklebstoffe wegen ihrer starken Feuchtigkeitsreakтивität nicht granulierbar sind.

Angesichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, einkomponentige feuchtigkeitsreaktive Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen bereitzustellen, die in riesel- oder schüttfähiger Form herstellbar und anwendbar sind.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung von Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen in der Form eines Granulates oder Pulvers, wobei zumindest ein Teil der polymeren Bestandteile feuchtigkeitsreaktive Gruppen enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoff - Granulates oder - Pulvers das die folgenden Verfahrensschritte beinhaltet:

- a). Aufschmelzen der Schmelzklebstoff-Zusammensetzung und Erwärmen der Schmelze auf Temperaturen zwischen 110 °C und 180 °C, vorzugsweise 130°C bis 150 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit,
- b) Extrudieren dieser Schmelze durch Düsen mit einem Durchmesser von 0,5 mm bis 30 mm, vorzugsweise von 2 bis 10 mm auf eine gekühlte Fläche unter Feuchtigkeitsausschluß,
- c). Abkühlen des Granulates unter Feuchtigkeitsausschluß, wobei die Zusammensetzung erstarrt,
- d) Abnehmen des gekühlten Schmelzklebstoff-Granulates und ggf. Nachkristallisieren in einem bewegten, temperierten, feuchtigkeitsdichten Behältnis wie, z.B. Wirbelschichtbett, Vibrationsrinne oder Dreh trommel, bis die Granulatteilchen soweit verfestigt sind, daß sie im nachfolgenden Schritt nicht mehr verkleben,
- e) Abfüllen des Granulates unter Feuchtigkeitsausschluß in feuchtigkeitsdichte Verpackungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Verbinden von flächigen Gebilden oder Formteilen, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte umfasst:

- a.) Homogenisieren und Aufschmelzen des reaktiven Granulates oder Pulvers, ggf. in einer inerten Atmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit und/oder

Sauerstoff unter Verwendung eines heizbaren Mischaggregates ggf. mit hoher Scherung,

- b.) Extrusion des homogenisierten reaktiven thermoplastischen Gemisches ggf. durch eine formgebende Düse auf mindestens eine Oberfläche eines Flächengebildes oder Formteils,
- c.) Fügen eines zweiten dazu passenden Flächengebildes oder Formteils auf die aufgebrachte Schicht des reaktiven Gemisches,
- d.) ggf. mechanisches Fixieren der gefügten Flächengebilde oder Formteile,
- e.) Abkühlen des so gebildeten Verbundsystems auf Raumtemperatur, wobei die reaktive Schmelzklebstoff-Zusammensetzung erstarrt und unter Vernetzung aushärtet.

Prinzipiell eignet sich für die Herstellung von schütt- oder rieselfähigen, feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen eine Vielzahl von feuchtigkeitsreaktiven Schmelzklebstoffen. Für eine effiziente Lagerung dürfen die Schmelzklebstoffteilchen jedoch keinen starken kalten Fluss zeigen, so daß die Teilchen nicht miteinander verkleben und während der Lagerung rieselfähig oder schüttfähig bleiben. Für eine effiziente Herstellung ist es weiterhin wichtig, daß die Teilchen nach ihrer Formung so rasch erstarren, daß sie weiter gefördert und verpackt werden können ohne ihre Schütt- bzw. Rieselfähigkeit zu verlieren.

Rieselfähig oder schüttfähig bedeutet dabei, daß das Granulat aufgrund eines Eigengewichtes auch nach einer Lagerung von 4 mindestens aber von 2 Monaten bei Temperaturen bis zu +40 °C bei einem Eigendruck von etwa 30 cm Füllhöhe noch durch eine Öffnung von 5 cm Durchmesser "fließt".

Obwohl prinzipiell die erfindungsgemäßen schütt- oder rieselfähigen feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen auch in Pulverform hergestellt werden können, ist die Granulat- oder Pastillenform ("pellet") bevorzugt. Das Granulat oder die Pellets haben einen Korndurchmesser von 0,5 mm bis 30 mm vorzugsweise von 2 bis 10 mm. Die Korngröße wird dabei durch Siebanalyse bestimmt. Vorzugsweise hat das Korn eine kugelartige oder linsenförmige Form, sie kann aber auch elliptisch oder zylinderförmig sein.

Neben den vorgenannten Aggregatformen "Pulver", Granulat oder Pastillenform können die erfindungsgemäßen schütt- oder rieselfähigen feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffe - Zusammensetzungen auch größere Formkörper beinhalten, z.B. kissenförmige oder zylinderförmige Teilchen mit bis zu 60 mm Länge. Die letztgenannten Formkörper weisen dabei vorzugsweise eine Kern-Schalestruktur auf, wobei das reaktive Kernmaterial durchaus nicht kleb- bzw. blockfrei zu sein braucht, sondern nur das äußere Schalenmaterial kleb- und blockfrei ist. Derartiges Kern-Schalenmaterial kann unter anderem durch Koextrusions-Prozesse oder durch chemische Oberflächendeaktivierung erzeugt werden, wie weiter unten näher ausgeführt wird.

Um eine effiziente Überführung der Schmelzklebstoff - Zusammensetzung in die Teilchenform zu ermöglichen, darf die Schmelzklebstoff - Zusammensetzung nicht zu hochviskos sein. Die Viskosität der Schmelze soll in einem Bereich von 3 Pa.s bei 110 °C bis zu 80 Pa.s bei 180°C liegen. Typische Werte sind zum Beispiel 90 Pa.s bei 150 °C bis zu 10 Pa.s bei 130 °C, ein Vorzugsbereich liegt zwischen 10 ± 5 Pa.s bei 150 °C ± 20 °C. Üblicherweise wird die Viskosität mit einem Brookfieldviskosimeter vom Typ Thermosel® bei den angegebenen Temperaturen gemessen. Wenn die Viskosität der Schmelzklebstoff - Zusammensetzung die vorgenannten Viskositätsbereiche aufweist, ist gewährleistet, daß die Schmelze bei Temperaturen zwischen 110 °C und 180 °C vorzugsweise zwischen 130 °C und 150 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit einem hinreichend niedrigen Förderdruck durch eine Vielzahl von Düsen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 30 mm, vorzugsweise von 2 bis 10 mm ausgetragen werden kann. Dabei wird die Schmelze impulsartig mit Druck beaufschlagt so daß einzelne Tropfen durch die Düsen austreten können. Die Teilchengröße des Granulates wird dabei durch den Düsendurchmesser und die Länge des Druckimpulses sowie die absolute Druckhöhe bestimmt und kann in weiten Grenzen zur Erzielung eines optimalen Granulatdurchmessers variiert werden, üblicherweise erfolgt die Förderung durch eine Kolbenpumpe mit reziprozierenden Kolben. Nach dem Austritt aus den Düsen fallen die Tropfen in einer trockenen Atmosphäre auf eine gekühlte Fläche und beginnen dort zu erstarren. Die Kühlkapazität der Fläche sowie die

Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelzklebstoff-Granulate bestimmen dabei die Verweilzeit des Granulates auf der gekühlten Fläche. Anschließend wird das gekühlte Schmelzklebstoff - Granulat von der gekühlten Fläche durch einen Abstreifer oder Rakel von der gekühlten Fläche in die Abfülleinrichtung gelenkt. Ggf. kann das Erstarren des gekühlten Schmelzklebstoff - Granulates durch Nachkristallisieren in einem bewegten, temperierten, feuchtigkeitsdichten Behältnis wie z.B. in einem Wirbelschichtbett, einer Vibrationsrinne oder in einer Dreh trommel vervollständigt werden. Wichtig ist dabei, daß die Granulatteilchen vor dem Abfüllen in die Verpackungen nicht mehr verkleben können.

Die Schmelzklebstoff-Zusammensetzung kann dabei entweder direkt aus dem Herstellbehälter, z.B. einem Tankreaktor oder einem Röhrenreaktor in die Granulier- bzw. Pastilliereinrichtung gefördert werden, die Schmelzklebstoff - Zusammensetzung kann jedoch auch in einem Vorratsbehälter zwischengelagert werden.

Die Erstarrungs- bzw. Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelzklebstoff - Zusammensetzung kann durch die entsprechende Auswahl der polymeren Bausteine in weiten Grenzen beeinflußt werden, so begünstigen rasch kristallisierende Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole als Aufbaukomponenten der Polyurethan-Schmelzklebstoffe das Erstarrungs- bzw. Kristallisationsverhalten günstig. Das Erstarrungs- bzw. Kristallisationsvermögen kann durch im Prinzip bekannte Nucleierungsmittel noch weiter beschleunigt werden. Solche Nucleierungsmittel sind z.B. Titandioxid, hochdisperse Kieselsäure, Russ, Talkum, Kreiden oder kristalline, reaktive oder nicht reaktive Wachse. Der Zusatz der letztgenannten nicht reaktiven Wachse ist z.B. aus G. Habenicht, "Kleben, Grundlagen, Technologie, Anwendungen ", 2. Auflage, 1990 im Kapitel 2.7.6 für nichtreaktive Schmelzklebstoffe bekannt. Danach sind wichtige Wachstypen Paraffinwachse mit Schmelzpunkten im Bereich von 45 bis 70 °C und Molgewichten zwischen 225. und 500, mikrokristalline Wachse mit Schmelzpunkten im Bereich von 60 bis 95 °C, synthetische Fischer- Tropsch- Wachse mit Schmelzpunkten von 100 bis 115 °C, sowie Polyethylenwachse mit Schmelzbereichen zwischen 85 °C und 140°C und Molgewichten im Bereich von

500 bis 3500. Reaktive Wachse sind beispielsweise aus der US-5472785 bekannt. Derartige reaktive Wachse enthalten Hydroxyl-, Carboxyl-, Isocyanat-, Thiol-, Amino-, Epoxy- oder Vinylgruppen. Die Molekulargewichte derartiger reaktiver Wachse liegen zwischen 400 und 10 000.

Die Erstarrungs- bzw. Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen soll dabei eine rasche klebfreie Oberfläche der Teilchen nach der Granulierung bzw. Pastilierung bewirken, so daß die Schmelzklebstoff-Teilchen auch ohne gesonderte Oberflächenbehandlung eine Blockfestigkeit aufweisen.

Das Zusammenkleben oder Zusammenbacken der Granulatteilchen kann auch durch eine oberflächliche Behandlung der Granulat- bzw. Pastillenoberfläche erfolgen. Dazu werden die Granulat-Teilchen oberflächlich mit einem geeigneten Trennmittel beschichtet, dieses Trennmittel kann beispielsweise Talkum, pyogene Kieselsäure, Molekularsiebpulver, Russ, Polyethylenpulver, Ethylenvinylacetatpulver oder ein anderes feinteiliges nichtreaktives Polymerpulver sein. Prinzipiell können auch bei leicht erhöhter Temperatur aufschmelzbare Trennmittel wie z.B. Wachse auf die Granulatoberfläche aufgesprührt werden. Beispiele für derartige Wachse sind Polyolefinwachse, insbesondere Polyethylen-Wachse oder auch Fischer-Tropsch-Wachse. Wesentliches Auswahlkriterium für das Beschichtungsmittel ist dabei, daß die Teilchenoberfläche bei Raumtemperatur und bei Lagerungstemperatur nicht klebrig ist und das die Trennmittelschicht bei der Klebstoffapplikation ohne Unverträglichkeiten in das Bindemittelsystem einmischbar ist. Dabei soll diese äußere nicht klebrige Schicht den Kern des Granulates so vollständig bedecken, daß von einer kontinuierlichen oberflächlichen Schicht gesprochen werden kann, d.h. es sind in der Regel mehr als 90% insbesondere mehr als 99% der Granulatoberfläche beschichtet.

Eine Kern-Schalestruktur der Granulat-Teilchen bestehend aus einem reaktiven Kern einer thermoplastischen Polymerzusammensetzung mit reaktiven Gruppen der vorerwähnten Art und einem nicht reaktiven, klebfreien Schalenbereich kann außer durch die vorgenannten Aufstäubungs- bzw. Aufsprühverfahren auch durch Koextrusion hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die chemische

Deaktivierung der Oberfläche z.B. beim reaktiven Polyurethansystemen durch die oberflächliche Deaktivierung der reaktiven Teilchen durch Reaktion der Isocyanatgruppen der Polymerzusammensetzung mit Mono- bzw. Polyaminen, wodurch eine klebfreie Harnstoffschale auf den Granulatteilchen erzeugt wird.

Die Erstarrungs- bzw. Kristallisationsgeschwindigkeit der teilchenförmigen Schmelzklebstoff-Zusammensetzung bzw. das Klebfrei-werden der Granulatteilchen ist für deren Verarbeitbarkeit und effiziente Herstellung dabei von sehr großer Bedeutung. Dieses Verhalten kann mit messtechnischer Hilfe dadurch optimiert werden, daß die Kristallisations- bzw. Erstarrungsgeschwindigkeit oder das Klebfrei- werden der zu optimierenden Schmelzklebstoff-Zusammensetzung durch thermische Methoden messend verfolgt wird. Hierzu eignen sich beispielsweise thermoanalytische Methoden wie Differentialthermoanalyse, insbesondere DSC (Differential Scanning Calorimetry), Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA), Thermomechanische Analyse (TMA) sowie durch das Messen des Elastizitäts- bzw. Speichermoduls in Abhängigkeit von Abkühlzeit bzw. Abkühltemperatur. Im einfachsten Fall kann das Erstarrungsverhalten auch über die Bestimmung der Shore A - Härte über die Abkühlzeit bzw. Abkühltemperatur bestimmt und optimiert werden.

Ein derartiges Verfahren ist z.B. Gegenstand der DIN 53505. Danach wird beispielsweise die Änderung der Shore A - Härte unter isothermischen Bedingungen in vorbestimmten Zeitintervallen gemessen, bis ein Maximum der Härte erhalten wird. Die Shore A-Härte wird dann gegen die Zeit aufgetragen um eine Kurve der Kristallisationsrate zu erhalten, siehe hierzu auch Adhesives Age, Januar 2001, Seite 23.

Das Polyurethanbindemittel der erfindungsgemäßen teilchenförmigen reaktiven Schmelzklebstoffe - Zusammensetzungen ist dabei vorzugsweise in an sich bekannter Form aus monomeren Diisocyanaten und Polyolen aufgebaut.

Monomere Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle

Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomerer, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan-diisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12} MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H_6 XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C_{12} DI).

Als Polyole .. können .. dabei .. eine .. Vielzahl .. von .. höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen .. verwendet .. werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglykole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie

z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure Korksäure, Undecandisäure Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Weiterhin eignen sich als Polyole lineare und/oder schwach verzweigte Acrylester-Copolymer-Polyole, die beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxy-funktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxylgruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so daß es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit einer durchschnittlichen OH-Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Zusammensetzungen als teilchenförmige reaktive Schmelzklebstoffe werden die Polyolkomponenten so ausgewählt, daß die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist, unter den Extrusionsbedingungen in Granatform schnell erstarrt und bei Raumtemperatur oder Lagertemperatur eine nicht klebrige Oberfläche aufweist. Dies kann einerseits dadurch geschehen, daß feste, amorphe und/oder feste, kristalline Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, es kann jedoch auch dadurch geschehen, daß ein erheblicher Anteil an kurzkettigen Polyhydroxyverbindungen mit verwendet wird, da durch die hohe Konzentration an Urethangruppierungen diese Zusammensetzungen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind und beim Abkühlen sehr rasch erstarren. Auswahlkriterien für die geeigneten Polyole finden sich z.B. in dem vorgenannten Aufsatz von H. F. Huber und H. Müller oder im Vortragsskript der gleichen Autoren („Leitlinien für die Formulierung von reaktiven Schmelzklebstoffen“, 11. Münchener Klebstoff- und Veredelungsseminar, Oktober 1986).

Neben den vorgenannten Polyurethan - Zusammensetzungen mit reaktiven Isocyanat - Endgruppen können die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe als feuchtigkeitsreaktive Gruppen auch Silanol-, Alkoxysilan-, Acetoxyisilan-, Silazan-, Oximatosilan- Gruppen oder deren Mischungen enthalten. Derartige reaktive Polymere können durch Umsetzung der entsprechenden Isocyanat-terminierten Prepolymeren mit amino-, mercapto-, oder hydroxyfunktionellen Silanen hergestellt werden. Prinzipiell können sie auch auf anderem Weg durch polymeranaloge Umsetzungen von Polyaminoamiden mit amino-, mercapto-, oder hydroxyfunktionellen Silanen hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung entsprechender (Meth)acrylatcopolymere mit eingebautem reaktiven Isocyanatgruppen oder Silangruppen.

Eine weitere Möglichkeit der erfindungsgemäß in Granatform herzustellenden oder zu verwendenden Schmelzklebstoffe sind sogenannte Hybridsysteme, die neben den vorgenannten feuchtigkeitshärtenden Gruppen noch durch Strahlung härtbare Gruppen enthalten. Diese Gruppen können entweder olefinisch ungesättigte Gruppen insbesondere Acrylat- oder Methacrylatgruppen oder auch Epoxidgruppen sein. Im Falle der Zusammensetzungen, die Polymere oder

Monomere mit olefinisch ungesättigten Gruppen enthalten, muß die Zusammensetzung zusätzlich einen strahlungsaktivierbaren Initiator enthalten, der freie Radikale generieren kann. Im Falle der epoxidgruppenhaltigen Zusammensetzungen ist dieser strahlungsaktivierbare Initiator auszuwählen aus der Gruppe der strahlungsaktivierbaren Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumverbindungen. Beide Arten von Photoinitiatoren sind im Prinzip bekannt.

Bei den Polyurethanschmelzklebstoff - Zusammensetzungen mit freien Isocyanatgruppen, kann in besonders bevorzugter Ausführungsform eine Polyurethan - Zusammensetzung mit keinem bzw. sehr niedrigem Gehalt an monomeren, niedermolekularen Diisocyanaten eingesetzt werden. Derartige Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen sind z.B. Gegenstand der noch unveröffentlichten PCT/EP00/11771. Die Lehre dieser Anmeldung in Bezug auf die Zusammensetzungen mit niedrigem Restmonomergehalt ist ausdrücklich Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Zusammensetzungen können ggf. zusätzlich Katalysatoren enthalten, die die Bildung des Polyurethan Prepolymeren bei seiner Herstellung und / oder die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Klebstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich dabei insbesondere die in der vorgenannten PCT/EP 00/11771 auf Seite 11 bis 13 genannten Katalysatoren in den dort angegebenen Mengen.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung ggf. zusätzlich Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze wie klebrigmachende Harze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und/oder nichtreaktive thermoplastische Polymere enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymeren während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate,

aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Kaschierklebstoffe oder Schmelzklebstoffe eingesetzt, so können diese noch klebrigmachende Harze, wie z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze sowie Füllstoffe (z.B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone oder Ruß), Weichmacher (z.B. Phthalate) oder Thixotropiermittel (z.B. Bentone, pyogene Kieselsäuren, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern) oder Farbpasten bzw. Pigmente enthalten.

Als thermoplastische Polymere werden dabei bevorzugt niedermolekulare Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet. Konkrete Beispiele hierfür sind (Co)polymere aus einem oder mehreren der folgenden Monomeren: C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylen, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylversatat, Vinylether, Alkylfumarate, Alkylmaleate, Styrol, Alkylstyrol, Acrylnitritil und / oder Butadien oder Isopren. Niedriges Molekulargewicht bedeutet in diesem Zusammenhang ein

durchschnittliches Molekulargewicht unterhalb von 60 000, vorzugsweise liegt das Molekulargewicht derartiger thermoplastischer Polymeren zwischen 10 000 und 40 000.

Die erfindungsgemäßen feuchtigkeitsreaktiven Schmelzklebstoffe in Teilchenform sind besonders geeignet zur einfachen Verbindung von flächigen Gebilden oder Formteilen, da das Homogenisieren und Aufschmelzen des reaktiven Granulates oder Pulvers mit herkömmlichen heizbaren Mischaggregaten wie z.B. Extrudern (wegen ihrer hohen Scherung) vorgenommen werden kann. Die Extrusion des homogenisierten reaktiven thermoplastischen Gemisches erfolgt dann ggf. durch eine formgebende Düse, mit einer Auftragswalze, im Sprühverfahren oder mit einem Rakel auf mindestens eine Oberfläche eines zu fügenden Flächengebildes oder Formteils. Das zweite, dazu passende, Flächengebilde oder Formteil wird auf die aufgebrachte Schicht des reaktiven Gemisches gefügt und die beiden Fügeteile ggf. kurzfristig verpresst und /oder mechanisch fixiert. Nach dem Abkühlen und Erstarren der Klebstoffschicht auf Temperaturen unterhalb des Schmelzbereiches ist die Anfangsfestigkeit der Verklebung durch die Erstarrung des Schmelzklebstoffes erzielt, die Endfestigkeit wird nach Aushärtung durch Reaktion mit der umgebenden Feuchtigkeit erreicht. Ggf. kann bei den Hybridsystemen ein Teil der Aushärtung durch Bestrahlung der Klebstoffschicht mit elektromagnetischer Bestrahlung in Form von UV-, Elektronen- oder NIR-(nahes Infrarot) Strahlung erfolgen. Wenn ein Fügeteil für die elektromagnetische Strahlung transparent ist, kann die elektromagnetische Bestrahlung auch nach dem Fügen der Teile erfolgen.

Die erfindungsgemäßen feuchtigkeitsreaktiven Schmelzklebstoffe in Teilchenform lassen sich auch auf besonders einfache Art und Weise mit anderen teilchenförmigen Schmelzklebstoff- Zusammensetzungen in reaktiver oder nicht reaktiver Form als Gemenge mischen und applizieren. Dadurch können die Verarbeitungs-, Abbinde- und Härtungseigenschaften ohne große Mühe in weiten Grenzen variiert werden. Ggf. können auch Farbpigmente oder Katalysatoren in Granulatform oder Pulverform zugefügt werden. Hierdurch kann ohne großen anlagetechnischen Aufwand dem Verarbeiter die Möglichkeit gegeben werden,

reaktive Schmelzklebstoff - Zusammensetzungen in ihren Verarbeitungseigenschaften den konkreten Anwendungsfällen hochflexibel anzupassen.

So kann der Anwender das Abbindeverhalten der Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen auch den klimatischen Bedingungen anpassen, d.h. in kalten, trockenen Wintermonaten stärker beschleunigte Zusammensetzungen durch Zusatz eines Beschleuniger - Granulates entsprechend modifizieren, ohne dass die Hauptkomponente der Schmelzklebstoff-Zusammensetzung verändert werden muß. Weiterhin ist ein schneller Wechsel von reaktiven zu nicht reaktiven Schmelzklebstoffen in Teilchenform auf der gleichen Applikationslinie möglich, ohne dass die Anlage zwischendurch gereinigt werden muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Verbinden von flächigen Gebilden oder Formteilen mit Hilfe der reaktiven Schmelzklebstoff - Granulate bzw. - Pulver eignet sich insbesondere in der holzverarbeitenden Industrie beim Herstellen von Holz- und Möbelbauteilen oder Fensterprofilen zur Verbindung und Beschichtung von Holzwerkstoffen und holzähnlichen Werkstoffen, wie Spanplatte, MDF (Medium Density Fibreboard), -HDF (High Density Fibreboard), OSB (oriented structural board) und Flüssigholz untereinander oder mit Kunststoffen und Metallen.

Bei der Profilummantelung können die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Schmelzklebstoffe zur Verbindung von profilierten Kernmaterialien aus Holz, Spanplatte, MDF, Flüssigholz, Aluminium und PVC mit Papierfolien, Kunststofffolien und Furnieren verwendet werden. Weitere Beispiele sind die Kanten-Verklebung bzw. Bearbeitung (Gerade Kante, Softforming und Postforming) von flächenbeschichteten Spanplatten, MDF- Platten mit Kantenmaterialien aus Massivholz, Furnier, beharzten Papieren, Kunststoffkanten aus ABS, Polypropylen, Polyacrylat und PVC, sowie Aluminiumkanten, oder durch das Verfahren der Flächen - Verklebung (flat lamination) zur Verbindung von flächigen ebenen Substraten, aus Holz, holzähnlichen Materialien, beharzten Papieren, Kunststoffen und Metallen. Dieses Verfahren eignet sich auch zum effizienten Herstellen anderer Baugruppen wie z.B. Solarkollektoren, Fassadenelementen für Bauwerke,

Gießharzscheiben oder auch zur Herstellung von 2- oder Mehrscheiben-Isoliergläsern. Weiterhin eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Kaschierung von Bauteilen oder Folien mit entsprechenden Kunststoff-, Metall-, oder Papierfolien und Laminaten, sowie zur Kaschierung oder Verklebung von textilen Flächengebilden in Form von Non-wovens, Vliesen, Geweben oder Gewirken und dergleichen. Weitere Beispiele für den erfindungsgemäßen Einsatz der reaktiven Schmelzklebstoffe in Teilchenform sind im Bereich des Fahrzeugbaus die Montage - Anwendungen wie Clips- Klebungen, Kaschierverklebungen für Innenraumverkleidung oder Armaturenbretter und Hutablagen im Auto, in der Buchbinderei kann die Buchrückenbeschichtung mit den erfindungsgemäßen reaktiven teilchenförmigen Schmelzklebstoffen erfolgen. Weitere industrielle Anwendungen der erfindungsgemäßen Verfahren sind die Verklebung von Filterbauteilen, die flächige Laminierung von Bauteilen im Caravan-, Wohnwagen, und Containerbau oder bei der Fertigung von Sportgeräten (z.B. Skiherstellung). Anwendungen in der Textillaminierung können auch das Verkleben von semipermeablen Membranen mit anderen textilen Materialien beinhalten. Weitere erfindungsgemäße Anmeldungen sind der Steckerverguß bzw. das Herstellen von Formteilen für die Kabel-, Elektro- oder Elektronikindustrie (siehe hierzu die DE 4446027 A) sowie in der Schuhherstellung die Verklebung von Sohlen mit dem Schuhoberteil oder zur Verklebung von Komponenten des Schuhs. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Granulate zur Herstellung von Trockenmitteln gemäß der Offenbarung der DE 199 52089 C1 verwendet werden.

Nachfolgend soll die Erfindung an Hand einiger Prinzipversuche dargestellt werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll. Sie zeigen nur in modellhafter Weise die Wirkungsweise der erfindungsgemäß zu verwendenden teilchenförmigen Schmelzklebstoffe in Granulat-, Pastillen-, oder Pulverform.

In den nachfolgenden Beispielen sind alle Mengenangaben Gewichtsprozente bzw. Gewichtsteile wenn nicht angegeben.

Beispiele

Beispiel 1

Aus einer Polyolmischung enthaltend 21,4 Gew.% eines Polyesterdiols, OH-Zahl 32, Erweichungspunkt (Ring and Ball, ASTM E 28) 72 °C, 26,2 Gew.% eines Polyesterdiols, OH-Zahl 27, Erweichungspunkt (Ring and Ball) 62 °C, 22,7 Gew.% eines Polyesterdiols, OH-Zahl 33, Erweichungspunkt (Ring and Ball) 76 °C, 10,2 Gew.% eines Polyesterdiols, OH-Zahl 56, $T_g < -20$ °C und einem Polyetherdiol (Polypropylenglycol), OH-Zahl 112, 10,26 Gew.% Diphenylmethandiisocyanat sowie 5,1 Gew.% EVA (VA-Anteil 28%) wurde unter Zusatz von 0,04 Gew.% Benzoylchlorid nach an sich bekannter Methode eine Prepolymermischung als Basismaterial für einen reaktiven Schmelzklebstoff mit reaktiven Isocyanatgruppen hergestellt. NCO-Gehalt 1,13%, Viskosität 24 Pa.s bei 130 °C.

Unter Variation der Polyesterpolyole und der Polyetherpolyole sowie der OH:NCO-Verhältnisse wurden weitere reaktive Polyurethanschmelzklebstoff-Zusammensetzungen hergestellt.

Von diesen Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen wurde die Erstarrungsgeschwindigkeit durch Messen der Shore A - Härte in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Zeit (Min)	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16
2	3	4	52	0	5	6	7	8	9	10	90	11	12	13	14	15
5	56	0	61													11
6	66															
7			69													
8	70															
9		0														
10			1							5					50	9
11	74															
12												8				
14															23	15
15	75		5							10					16	
17																28
18															18	
20								10								
23											11					
24																
25															30	35
30									8	0	5	10	20			

Für die Granulierungs- bzw. Pastillierungsversuche wurden diejenigen Zusammensetzungen ausgewählt, die nach 15 Minuten mindestens eine Shore - A - Härte von 15 aufwiesen (Beispiele 2, 4, 13, 14 - 16). Für die Pastillierung wurde aus einem beheizten Vorratsbehälter die Klebstoff-Schmelze durch einen Düsenbalken auf eine gekühlte Fläche aufgebracht. Die Dosierung erfolgte dabei über eine Kolbenpumpe, der Düsenbalken und die gekühlte Platte befanden sich in einer abgeschlossenen Kammer unter Feuchtigkeitsausschluß. Nach dem Erstarren der Pastillen wurden diese von der gekühlten Platte abgestreift und in einen Auffangbehälter gefördert, der anschließend feuchtigkeitsdicht verschlossen wurde. Das Granulat hatte einen mittleren Teilchendurchmesser von 7 ± 1 mm.

Das Granulat wurde anschließend einem Langzeit-Lagertest unterworfen sowie auf seine klebetechnischen Eigenschaften im Vergleich mit einem herkömmlichen Schmelzklebstoff analoger Zusammensetzung in Bulkform verglichen.

Die Lagerstabilität des Granulates aus Beispiel 2 wurde an Hand der Schmelzviskosität, der offenen Zeit und der Abbindezeit beurteilt. Wie aus den nachfolgenden Daten ersichtlich, nimmt die Viskosität des Granulates nur sehr geringfügig zu; auch offene Zeit und Abbindezeit des Schmelzklebstoffes verändern sich nur in engen Grenzen, so daß der Schmelzklebstoff in granulierter Form eine ausgezeichnete Lagerstabilität aufweist. Im Blocktest blieb das Granulat selbst bei Temperaturen bis 45 °C schüttfähig, ab 50 °C wurde geringfügiges Anhaften der Granulatteilchen beobachtet, ab 60 °C begann das Produkt zu schmelzen.

Zeit	Viskosität bei 130 °C	offene Zeit	Abbindezeit
sofort	21.600 mPa.s	50 s	38 s
2 Wochen	27.100 mPa.s	60 s	45 s
3 Wochen	29.500 mPa.s	n.a.	n.a.
4 Monate	25.000 mPa.s	65 s	65 s

Das Granulat des Beispiels 2 wurde auf seine Verarbeitungsfähigkeit bei der Fensterprofilummantelung getestet:

Versuchsbedingungen:

Maschine: Friz PU 30
Profil: Aluplast weiß
Folie: Renolit Standard
Primer: 6B-23 (Fa. Henkel Dorus)
Vorschub: 15 m/min
Rakeltemperatur: 130 °C

Verarbeitung:

Das Granulat wurde direkt in das Rakel gegeben und dort aufgeschmolzen. Die Verarbeitung über das Rakel erfolgte problemlos ohne Auffälligkeiten.

Prüfergebnisse

Schälfestigkeitsaufbau (N/mm) nach:

10 min	1,1 S, KB
1 h	1,3 S, KB
2 h	1,4 S, KB
4 h	1,5 S, KB
8 h	2,0 S, KB
1 d	3,5 FR
2d	4,2 FR
> 7 d	4,5 FR

Erklärung: S - schält, KB - Kohäsionsbruch, FR - Folienriss ohne Schälen

Schälfestigkeit nach Alterung: 240 h bei 70 °C / 95 % rel. Luftfeuchtigkeit
Schälwert nach Alterung: 3,3 N/mm, schält, KB
Vergleichswert 1
Schälwert nach Alterung: 3,8 N/mm, schält, KB

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß der Schmelzklebstoff in Granulatform genauso verarbeitbar ist, wie ein Schmelzklebstoff gleicher Zusammensetzung in kompakter Form (Vergleichswert 1). Auch das Alterungsverhalten des granulatförmigen Schmelzklebstoffes führt zu vergleichbaren Ergebnissen wie eine gleichartiger kompakter Schmelzklebstoff (Vergleichswert 1).

In gleicher Weise wurden die Granulate der Beispiele 13 und 14 für die Anwendung der Fensterprofilummantelung getestet. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Kennwertprüfung	Beispiel 13	Beispiel 14
Viskosität (130 °C, Pa.s)	25,5	27,0
Offene Zeit (sec)	32	34
Abbindezeit (sec)	10	8
Viskosität (Sandmeyer) 130 °C, Pa.s)	86,1	28,6

Ummantelungsversuch:

Maschine:	DTC-2, Friz
Vorschub:	15 m/min
Temperatur Rakel:	130 °C
Profiloberflächentemperatur:	48 - 51 °C
Profil:	Aluplast
Folie:	Renolit MBAS 2
Klebstoffauftrag:	50 g/min

Prüfungsergebnisse: Schälfestigkeit (N/20 mm) nach

Klebstoffe	10 min	1h	4h	8h	1d	2d	7d
Beispiel 13	30	32	32	34	64	78 FR	78 FR
Vergleich 2	23	23	30	53	92 FR	—	92 FR
Beispiel 14	17	12	12	11	20	33	42
Vergleich 3	10	10	9	9	9	28	55

Alle Schälwerte: schält unter Kohäsionsbruch

FR: Folienriss ohne zu schälen

Auch die Granulate der Beispiele 13 und 14 zeigen sehr ähnliche Kennwerte im Vergleich zu herkömmlichen kompakten Schmelzklebstoffen gleicher Zusammensetzung (Vergleich 2 und 3).

Aus den vorstehenden Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe in Granulatform vergleichbare Verarbeitungseigenschaften und Festigkeitseigenschaften aufweisen wie die herkömmlichen reaktiven Schmelzklebstoffe ähnlicher Zusammensetzung in kompakter Form. Ihr Vorteil gegenüber den analogen Zusammensetzungen in Bulkform ist jedoch die vereinfachte Handhabung und Lagerung der teilchenförmigen reaktiven Schmelzklebstoffe.

Patentansprüche

- 1.) Schmelzklebstoff-Zusammensetzung in Teilchenform, in Form eines Granulates oder Pulvers, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der polymeren Bestandteile feuchtigkeitsreaktive Gruppen enthält.
- 2.) Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Granulat- oder Pulverteilchen bei Temperaturen unterhalb von 35°C nicht klebrig ist.
- 3.) Schmelzklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feuchtigkeitsreaktiven Gruppen ausgewählt sind aus Isocyanat-, Silanol-, Alkoxy silan-, Acetoxy silan-, Silazan-, Oximato silan- gruppen oder deren Mischungen.
- 4.) Schmelzklebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich strahlungshärtbare Polymere oder Monomere enthält.
- 5.) Schmelzklebstoffe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbaren Polymere oder Monomere olefinisch ungesättigte Gruppen und / oder Epoxidgruppen enthalten und ggf. strahlungsaktivierbare Initiatoren oder Katalysatoren.
- 6.) Schmelzklebstoff-Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche gekennzeichnet durch eine Teilchengröße der Granulate von 0,5 mm bis 30 mm, vorzugsweise von 2 bis 10 mm.
- 7.) Schmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 gekennzeichnet, durch eine Teilchengröße des Pulvers von 5 µm bis 500 µm, vorzugsweise 15 µm bis 200 µm.

8.) Schmelzklebstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet, durch eine Viskosität der Schmelze bei 150 ± 20 °C 10 ± 5 Pa·s, gemessen mit einem Brookfield - Viskosimeter mit Thermosel-Ausrüstung.

9.) Verfahren zur Herstellung eines feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoff-Granulates gekennzeichnet, durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte:

- a) Aufschmelzen der Schmelzklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 8 und Erwärmen der Schmelze auf Temperaturen zwischen 110 °C und 180 °C, vorzugsweise 130° C bis 150 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit,
- b) Extrudieren dieser Schmelze durch Düsen mit einem Durchmesser von 0,5 mm bis 30 mm, vorzugsweise von 2 bis 10 mm auf eine gekühlte Fläche unter Feuchtigkeitsausschluß,
- c) Abkühlen des Granulates unter Feuchtigkeitsausschluß, wobei die Zusammensetzung erstarrt,
- d) Abnehmen des gekühlten Schmelzklebstoff-Granulates und ggf Nachkristallisieren in einem bewegten, temperierten, feuchtigkeitsdichten Behältnis wie, z.B. Wirbelschichtbett, Vibrationsrinne oder Dreh trommel, bis die Granulatteilchen soweit verfestigt sind, daß sie im nachfolgenden Schritt nicht mehr verkleben,
- e) Abfüllen des Granulates unter Feuchtigkeitsausschluß in feuchtigkeitsdichte Verpackungen.

10.) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat nach dem Schritt b) mit klebrigkeitsvermindernden Agentien behandelt wird.

11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die klebrigkeitsvermindernden Agentien ausgewählt werden aus feinteiligen Stäuben in der Form von Ruß, hochdisperser Kieselsäure, Polyethylenpulver

oder Talkum oder aus aufsprühbaren oder in fester Form aufstäubbaren, niedrig schmelzenden Flüssigkeiten wie Wachsen oder Paraffinen bestehen.

12.) Verfahren zum Verbinden von flächigen Gebilden oder Formteilen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

- a.) Homogenisieren und Aufschmelzen des reaktiven Granulates oder Pulvers nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, ggf. in einer inerten Atmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff unter Verwendung eines heizbaren Mischaggregates ggf. mit hoher Scherung,
- b.) Extrusion des homogenisierten reaktiven thermoplastischen Gemisches ggf. durch eine formgebende Düse auf mindestens eine Oberfläche eines Flächengebildes oder Formteils,
- c.) Fügen eines zweiten dazu passenden Flächengebildes oder Formteils auf die aufgebrachte Schicht des reaktiven Gemisches,
- d.) ggf. mechanisches Fixieren der gefügten Flächengebilde oder Formteile,
- e.) Abkühlen des so gebildeten Verbundsystems auf Raumtemperatur, wobei die reaktive Schmelzklebstoff-Zusammensetzung erstarrt und unter Vernetzung aushärtet.

13.) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Schmelze im Schritt b) mit Hilfe einer, ggf. beheizten, Auftragswalze, oder einem Rakel oder durch Sprühauflauf auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen aufgetragen wird.

14.) Verfahren nach Anspruch 12 und 13 dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Fügen gemäß Schritt c) die Klebstoffschicht elektromagnetischer Strahlung in Form von UV-, Elektronen- oder NIR-Strahlung ausgesetzt wird.

15.) Verfahren nach Anspruch 12 und 13 dadurch gekennzeichnet, daß bei zumindest einem für die Strahlung transparenten Fügeteil, die elektromagnetische Bestrahlung nach dem Fügen gemäß Schritt c) erfolgt.

- 16.) Herstellung von Holz- und Möbelteilen, Fensterprofilen, Solarkollektoren, Filtern, Fahrzeugteilen oder Innenteilen, Büchern, Textilien, textilen Flächengebilden, Verbundfolien, Schuhen, Sportgegenständen, Fassadenelementen für Bauwerke, Gießharzscheiben, oder 2- oder Mehrscheiben-Isoliergläsern nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13 bis 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 02/04729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J5/06 C09J201/02 B29B9/10 C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J B29B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199944 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1999-522892 XP002214075 & JP 11 228833 A (SANYO CHEM IND LTD), 24 August 1999 (1999-08-24) abstract</p> <p>WO 00 47687 A (JOWAT LOBERS UND FRANK GMBH & ;HIPPOLD THEODOR (DE); TERFLOTH CHRI) 17 August 2000 (2000-08-17) claims 1,2 page 5, paragraph 2 examples 1,2</p>	1-3
X		1-3, 12, 13, 16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 September 2002

Date of mailing of the International search report

07/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	al Application No
PCT/EP 02/04729	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 384 083 A (BAKER RICHARD L) 17 May 1983 (1983-05-17) cited in the application example 1 column 10, line 58 - line 68	1-3,12, 13,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 02/04729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 11228833	A 24-08-1999	NONE			
WO 0047687	A 17-08-2000	AU 3146000 A 29-08-2000	WO 0047687 A1 17-08-2000	DE 10080292 D2 31-01-2002	EP 1159370 A1 05-12-2001
US 4384083	A 17-05-1983	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/04729

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J5/06 C09J201/02 B29B9/10 C08J3/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J B29B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199944 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1999-522892 XP002214075 & JP 11 228833 A (SANYO CHEM IND LTD), 24. August 1999 (1999-08-24) Zusammenfassung	1-3
X	WO 00 47687 A (JOWAT LOBERS UND FRANK GMBH & ;HIPPOLD THEODOR (DE); TERFLOTH CHRI) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche 1,2 Seite 5, Absatz 2 Beispiele 1,2	1-3, 12, 13, 16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

19. September 2002

07/10/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intd	nales Aktenzeichen
PCT/EP	02/04729

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 384 083 A (BAKER RICHARD L) 17. Mai 1983 (1983-05-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Spalte 10, Zeile 58 – Zeile 68 -----	1-3, 12, 13, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/04729

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
JP 11228833	A 24-08-1999	KEINE		
WO 0047687	A 17-08-2000	AU 3146000 A WO 0047687 A1 29-08-2000 DE 10080292 D2 17-08-2000 EP 1159370 A1 31-01-2002		
US 4384083	A 17-05-1983	KEINE		